

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-152134

(P2001-152134A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl'

C 09K 3/14

識別記号

5 5 0

F I

C 09K 3/14

データコード(参考)

H 01L 21/304

6 2 2

H 01L 21/304

5 5 0 D

5 5 0 Z

6 2 2 D

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願平11-331377

(22)出願日

平成11年11月22日(1999.11.22)

(71)出願人

000107745

スピードファム株式会社

神奈川県綾瀬市早川2647

(72)発明者

田中 弘明

神奈川県綾瀬市早川2647 スピードファ

ム・アイベック株式会社内

(72)発明者

吉田 明洋

神奈川県綾瀬市早川2647 スピードファ

ム・アイベック株式会社内

(74)代理人

100089406

弁理士 田中 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物単結晶ウェーハ用研磨用組成物及び酸化物単結晶ウェーハの研磨方法

(57)【要約】

【目的】 クンクル酸リチウムあるいはニオブ酸リチウム等、比較的高硬度の酸化物単結晶ウェーハの効率的ポリッシング加工を行なう研磨用組成物を提供する。

【構成】 BET法により測定した比表面積より真球換算で算出した平均一次粒子径Aが40～150nmであり、かつマイクロトラックUPAによるレーザー散乱法で測定した平均二次粒子径Bとの径の比率B/Aが1以上1.4未満の酸化珪素粒子を含み、酸化珪素粒子の溶液全体での含有率が3～25重量%のコロイド溶液であり、更に25°Cにおける導電率が酸化珪素1重量%あたり10mS/cm以上であるように導電性を与える成分を含有し、かつpHが8～11の間にあることを特徴とする酸化物単結晶ウェーハ用の研磨用組成物および研磨方法である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】B E T法により測定した比表面積より真球換算で算出した平均一次粒子径Aが40～150nmであり、かつマイクロトラックUPAによるレーザー散乱法で測定した平均二次粒子径Bとの径の比率B/Aが1以上1.4未満の酸化珪素粒子を含み、酸化珪素粒子の溶液全体での含有率が3～25重量%のコロイド溶液であり、更に25℃における導電率が酸化珪素1重量%あたり10mS/cm以上であるように導電性を与える成分を含有し、かつ、pHが8～11の間にあることを特徴とする酸化物単結晶ウェーハ用研磨用組成物。

【請求項2】導電性を与える成分が、アルカリ金属、コリン、テトラメチルアンモニウムまたはアンモニウムの塩のうち少なくとも一つであることを特徴とする請求項第1項記載の酸化物単結晶ウェーハ用研磨組成物。

【請求項3】請求項第1項ないし第2項記載の酸化物単結晶ウェーハ用の研磨用組成物において、酸化物単結晶ウェーハが、タンタル酸リチウムあるいはニオブ酸リチウムの単結晶ウェーハであることを特徴とする酸化物単結晶ウェーハ用研磨組成物。

【請求項4】上下両面あるいは片面に、合成樹脂発泡体、合成皮革あるいは不織布等からなるポリッキングパッドを貼付した回転可能な定盤を有する研磨機に、酸化物単結晶ウェーハを載置押圧し、請求項第1項ないし請求項第3項に記載の研磨用組成物を供給しつつ、前記定盤および酸化物単結晶ウェーハの双方あるいはそのいずれか一方を回転することにより、前記酸化物単結晶ウェーハ用の研磨を行なう方法。

## (発明の詳細な説明)

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、弹性表面波素子や電気光学素子等の基板となる強誘電体ウェーハとして広く用いられるタンタル酸リチウムあるいはニオブ酸リチウム等の酸化物単結晶ウェーハの表面を鏡面研磨する方法に関する。特に本発明は、高い導電率を持つコロイダルシリカの分散物を主成分とする研磨用組成物を用いたタンタル酸リチウムまたはニオブ酸リチウムよりなる硬質の酸化物単結晶ウェーハの表面を高速度でしかも優れた面粗さで鏡面研磨を行なう方法に関する。

【0002】

【従来技術】近年の携帯電話、コードレスホーンあるいは自動車電話等の移動体通信の急激な発達により、タンタル酸リチウムあるいはニオブ酸リチウムよりなる酸化物単結晶ウェーハの生産が急増している。これらのタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムなどの酸化物単結晶は硬度（モース硬度で5～6）が高いため、通常のポリッキング方法では研磨速度が遅く、所定の厚みを得るために、10時間近い研磨時間を要する場合もあり、その生産性と効率の低さが指摘されていた。

【0003】一般的な研磨方法としては、例えば超精密

2

生産技術体系第2巻（フジテクノシステム発行）の1025ページにおいて、「...コロイダルシリカをベースとしたアルカリ系スラリーにより、安定した表面状態が得られる。市販品には、平均粒子径が20～120nm程度で、有機アミン、NaOHなどでpH8.0～10.5レベルに配合した研磨剤が普及している。」との記載があり、これは通常のシリコンウェーハ等のポリッキングに用いられる方法を、ほぼそのまま踏襲したものであり、現状においては、上述の通り、この方法による研磨速度の低さが指摘されているものである。

【0004】従来より様々な研磨用組成物がタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムよりなる酸化物単結晶の鏡面研磨を行なうためのする研磨用組成物として提案されている。例えば、特開平6-191988では、コロイダルシリカ、コロイダルアルミニウムあるいはコロイダルジルコニアよりなる研磨剤に、加工液としてKOH、NaOH、NaClO、Br-メタノールを加えて用いることが提案されている。しかしながら、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムよりなる酸化物単結晶は、前述の通り硬度が高いことの他に、化学的にも非常に安定な化合物であるため、例えばアルカリあるいは酸化剤等の薬剤によってもほとんど侵蝕されることなく、そのため、メカノケミカル的な研磨方法を用いても、研磨速度が改善されることはほとんどない。

【0005】また、特開平3-54287では、仮焼アルミナ粉末を含有した研磨用組成物が提案されている。更に、特開平5-1279では、BET比表面積が10～60m<sup>2</sup>/gで、二次粒子径が0.5～5μmである沈降法シリカの水性スラリー分散液を研磨用組成物として使用する方法が提案されている。しかしながら、これらの方針は、比較的平均粒子径の大きな研磨剤砥粒を用いており、高精度の鏡面は得られずまたスクランチの発生も多く、最終的な鏡面仕上げにおける研磨速度の改善を目的としたものではない。

【0006】研磨速度を改善する一つの方法としては、研磨剤としての砥粒の濃度を高濃度にする方法もある。しかしながら、この方法もある濃度を超えると、研磨速度が飽和値に達して、所期の効果は得られずむしろスクランチの発生や、研磨液循環作業への弊害が目立つようになり、完全なものではない。更に、研磨速度改善の方法として、ダイヤモンド、空化珪素等の超硬砥粒を使用する方法も考えられるが、最終的な鏡面を得るに適した超微粉は得にくい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、前述の従来の技術の持つ問題点に鑑み、二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>：以下酸化珪素と記す)のコロイド状の粒子(コロイダルシリカと記す)を研磨用砥粒として用いることを基本とする方法での研磨速度の向上を行なう方法について銳意研究を行なった結果、ある一定範囲のサイズの粒

子径を持ち、その二次凝聚を狭い範囲に抑えたコロイダルシリカを、ある一定の導電率とpHの条件におくことによって、タンクル酸リチウムまたはニオブ酸リチウムよりなる酸化物単結晶ウェーハの鏡面仕上げに適した研磨用組成物が得られることを見出して本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明の目的は、酸化物単結晶ウェーハの表面を、極めて優れた面粗さでしかも高速で鏡面研磨を行なうに適した研磨用組成物を提供することにある。更に、本発明の他の目的は前記研磨用組成物を用いて、酸化物単結晶ウェーハの表面を鏡面研磨する方法を提供することにある。

【0008】上述の目的は、BET法により測定した比表面積より真球換算で算出した平均一次粒子径Aが40～150nmであり、かつマイクロトラックUPAによるレーザー散乱法で測定した平均二次粒子径Bとの径の比率B/Aが1以上1.4未満の酸化珪素粒子を含み、該酸化珪素粒子の溶液全体に対する含有率が3～25重量%のコロイド状溶液であり、更に25℃における導電率が酸化珪素1重量%あたり10mS/cm以上であるように導電性を与える成分を含有し、かつpHが8～11の間にあることを特徴とする酸化物単結晶ウェーハ用研磨用組成物にて達成される。更に、本発明の他の目的は、上下両面あるいは片面に、合成樹脂発泡体、合成皮革あるいは不織布等からなるボリッキングパッドを貼付した回転可能な定盤を有する研磨機に、酸化物単結晶ウェーハを載置押圧し、請求項第1項ないし請求項第3項に記載の研磨用組成物を供給しつつ、前記定盤および酸化物単結晶ウェーハの双方あるいはそのいずれか一方を回転することにより、前記酸化物単結晶ウェーハ用の研磨を行なう方法にて達成される。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の肝要は、研磨に用いる研磨用組成物の中に含まれる酸化珪素粒子の平均一次粒子径が40～150nmであり、その粒子の二次凝聚は、一次粒子の径Aと二次粒子の径Bとの比率B/Aが1.4未満に抑えられている点にあり、更に、導電性成分の添加により導電性を与えた液である点にある。研磨用組成物中の砥粒をかかる形態、すなわち、ほとんど二次凝聚がなく単分散に近いようにすることにより、スクラッチ等の欠点の発生に繋がる大型粒子がなく、極めて優れた仕上げ面粗さを持った面が得られ、かつ、導電性成分の添加により研磨速度を顕著に向上させることができるのである。

【0010】本発明においては平均一次粒子径の測定は、BET法により測定した比表面積より真球換算で算出した値を用い、また、平均二次粒子径としてはマイクロトラックUPA(Honeywell社製)によるレーザー散乱法で測定した体積平均粒子径を用いる。コロイダルシリカの平均一次粒子径が40nm以下であると、研磨速度は十分に向上しない。また、平均一次粒子

径が150nm以上を超えると、スクラッチ等の欠点が発生し易くなり、また仕上げ面粗さも良くなく好ましくない。一般に微細粒子が凝聚する場合は、フロック化し、巨大粒子化する傾向が強いが、本発明においては平均一次粒子径Aと平均二次粒子径Bとの比率、B/Aが1.4未満に抑えられている点にあるものを用いることをその重要な点とする。粒子径の比率B/Aが1.4以上であると、スクラッチが生じ易く、極めて優れた面粗さを持った仕上がり面の創成といった点で効果が不十分である。

【0011】本発明に用いるコロイド状の酸化珪素は、水ガラスから脱アルカリを行なって製造されるコロイダルシリカ、有機ケイ素化合物を加水分解して得られたコロイダルシリカ、フェームドシリカを水に分散させたコロイダルシリカ等いずれも使用でき、特に製法には規定されなく、極めて微細な酸化珪素微粉がコロイド状に分散されたものである。そして、研磨時のシリカ濃度は3～25重量%の間にあることが必要であり、好ましくは、1.0～1.8重量%の間である。シリカ濃度が3重量%以下であると、研磨速度が低く実用性がない。シリカ濃度が2.5重量%以上になると、粗大な凝聚粒子が生じ易くスクラッチ等が発生し易い。研磨時の酸化珪素濃度が高くなれば研磨加工速度自体は増大するが約1.5重量%を越えるあたりでその値は飽和値に達してしまう。

【0012】本発明においては、単位長あたりの導電率の数値(micro-Siemens)を酸化珪素1重量%当りに換算した数値で示し、その25℃における数値は10mS/cm/1%-SiO<sub>2</sub>以上であることが必要である。好ましくは15mS/cm/1%-SiO<sub>2</sub>以上にすることにより、研磨速度は一層上昇する。研磨用組成物に導電性を付与する成分については特に限界を受けるものではないが、アルカリ金属、コリン、テトラメチルアンモニウムまたはアンモニウムの塩のうち少なくとも一つを添加剤として用いることができる。アルカリ金属、コリン、テトラメチルアンモニウムまたはアンモニウムの塩の形態としては、フッ化物、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、過塩素酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩等の無機塩類、クエン酸塩、シウ酸塩、酒石酸塩、等の有機酸塩類があげられるが、このうち研磨性質の安定性といった面から、特に硝酸塩とすることが好ましい。これらの塩は複合して用いても良い。

【0013】本発明においては研磨用組成物のpHは8～11の範囲にあることが肝要である。pHが8以下であると研磨速度は著しく低下し実用の範囲からは外れる。また、pHが11以上になると、コロイダルシリカが凝聚をはじめて本発明の範囲から外れ、そのため研磨用組成物の安定性が低下してこれも実用の範囲から外れる。そしてまた、このpHは摩擦、熱、外気との接触あるいは他の成分との混合等、考えられる外的条件の変化

により容易に変化するようなものであってはならないが、本発明においては研磨用組成物溶液自体を、外的条件の変化に対して pH の変化の幅の少ない、所謂緩衝作用の強い液とすることも研磨性能の安定化と持続性のために有効である。緩衝作用の強い液とするために有効な塩は、例えば、炭酸、硝酸、磷酸、クエン酸、草酸あるいは酒石酸等の塩である。

【0014】本発明の研磨用組成物の物性を改良すること及び、研磨物の研磨表面の品質を向上させるため、界面活性剤、分散剤、などを併用してもかまわない。界面活性剤、分散剤としては、水溶性の有機物などが具体的に挙げられる。また、本発明の研磨用組成物は水分散物としているが、有機溶媒を添加してもかまわない。本発明の研磨用組成物は、研磨時にコロイダルシリカとアルカリ金属、コリン、テトラメチルアンモニウムまたはアンモニウムの塩と添加剤と水とを混合して調製してもよい。また、コロイダルシリカとして、15～65%の濃縮組成物として調製しておき、水あるいは、水と有機溶媒の混合物で希釈して使用できる。

【0015】本発明の研磨用組成物を使用したタンタル酸リチウムまたはニオブ酸リチウムよりなる酸化物単結晶ウェーハの鏡面仕上げ研磨方法は、装置として例えば、スピードファム・アイベック(株)社製SH-24型片面機、DSM-12B型片面機などである。これら研磨装置で本発明の研磨用組成物を使いタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムなどの酸化物単結晶ウェーハを研磨速度を一定の高いレベルに保った上で、優れた仕上がり面粗さを持った鏡面を得ることができる。

## \*【0018】

【実施例】次に実施例及び比較例をあげて本発明の研磨用組成物、およびそれを用いた研磨加工方法を具体的に説明するが、特にこれにより限定を行なうものではない。研磨実験に使用した装置および条件は以下の通りである。

研磨装置：(株)マルト一製、卓上小型研磨機ドクターラップ

定盤回転数：82 RPM

10 研磨布：SUBA 800 (ロデールニッタ社製)

研磨用組成物流量：20 ml/分

加工荷重：326 g f/cm<sup>2</sup>

加工時間：30分

ワークピース：15 mm角に裁断したもの3枚を同時研磨

研磨速度は、研磨前後の重量差より求めた。研磨用組成物のpHはpHメーターを用いて測定した。測定にあたっては、pH 6.88と8.18のpH標準溶液であらかじめpH計の校正を行なった後測定した。酸化珪素1重量%あたりの導電率は導電率計にて測定した値を酸化珪素濃度で除して用いた。更に研磨面の評価は、AFMを用いて表面粗さ(Ra)を測定した。

【0017】実施例1～10、比較例1～5

表1、表2および表3に、実施例および比較例で使用した研磨用組成物の組成と物性、および前記方法に準拠して得られた研磨試験結果を併記する。

## 【0018】

## 【表1】

水準	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
酸化珪素濃度(%)	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
-一次粒子径A(nm)	85	85	40	85	40
-二次粒子径B(nm)	98	98	45	98	45
粒径比(B/A)	1.15	1.15	1.13	1.15	1.13
添加剤#	NaCl Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1 0.05	0.2		
物性	pH 導電率*	10.1 21	10.1 20	9.8 33	10.4 9.2
研磨速度(nm/分)	35	34	41	24	20
面粗さ Ra (nm)	3.7		3.4	3.8	3.9

\* mS/m-1% SiO<sub>2</sub>, \*\* Mol/kg-SiO<sub>2</sub>

【0019】表1は本発明の実施例である添加剤を加入了の場合と、添加剤を加えない従来例による比較例の結果を示すものである。塩化ナトリウムあるいは芒硝等の塩類の添加物を加えることにより、導電率を実施例1～3に示す如く10 mS/m-1% SiO<sub>2</sub>以上の範囲に調整することができ、良好な研磨速度と面粗さが得られる

る。これに対し、添加剤を加えない場合は導電率は比較例1、2に示すようにならざり10 mS/m-1% SiO<sub>2</sub>未満となって、研磨速度は実施例の約半分の値を示し、好ましくない。

## 【0020】

## 【表2】

水準	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4	比較例5
酸化珪素濃度(%)	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
一次粒子径A(nm)	100	100	45	52	18
二次粒子径B(nm)	120	120	95	75	20
粒径比(B/A)	1.20	1.20	2.11	1.44	1.11
添加剤**	NaCl	0.05	0.1	0.2	0.2
物性	pH	10.1	10.1	10.1	10.1
	導電率*	17	23	31	34
研磨速度(nm/分)	34	38	37	34	20
面粗さRa(nm)		3.8	スクラッチ発生	スクラッチ発生	

\*  $\mu\text{S}/\text{m}$ -1% SiO<sub>2</sub>, \*\* Mol/kg-SiO<sub>2</sub>

【0021】表2において比較例3及び4は粒径比B/Aを本発明範囲1、4より大きとしたものの例であり、比較例5は一次粒子径を本発明範囲である40nmに達しない小粒径のものを用いた例である。表2の結果より明らかなる如く、粒径比B/Aが1.4を超えた場合はス\*

\* クラッチの発生が見られて好ましくなく、また、一次粒子径が40nm以下であると研磨速度が本発明の実施例4、5の約半分になってしまい、好ましくない。

【0022】

【表3】

水準	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
酸化珪素濃度(%)	14.5	14.5	14.5	14.5	18.0
一次粒子径A(nm)	100	100	100	85	40
二次粒子径B(nm)	120	120	120	98	45
粒径比(B/A)	1.20	1.20	1.20	1.15	1.11
添加剤**	NaNO <sub>3</sub> TMA <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.05	0.1	0.2	0.1 0.02 0.1
物性	pH	10.1	10.1	10.1	10.3 10.7
	導電率*	17	22	31	31 33
研磨速度(nm/分)	36	40	42	38	40
面粗さRa(nm)		3.3	3.7	3.5	

\*  $\mu\text{S}/\text{m}$ -1% SiO<sub>2</sub>, \*\* Mol/kg-SiO<sub>2</sub>, TMA<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、炭酸テトロメルアンモニウム

【0023】表3においては、添加剤を硝酸塩あるいは炭酸塩としたものの実施例を示す。いずれの例においても良好な研磨速度と面粗さを得ることができる。

【0024】

【発明の効果】以上の実施例および比較例の結果から示される通り、本発明になる研磨用組成物を用いれば、例えば硬質のタンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムなどの酸化物単結晶ウェーハの鏡面仕上げ研磨において、従来のものより倍以上の高い研磨速度が得られることは明※

※らかであり、しかも表面粗さについては、高精度の鏡面仕上げの面を得ることが可能である。本発明になる研磨用組成物により、従来多大な時間と手間を要していた鏡面仕上げ研磨(ポリッシング)工程の時間短縮および効率の向上を図ることが可能となり、そのことが例えば移動体通信の重要な部品である弾性表面波素子や電気光学素子の生産性向上とコスト引き下げに多大に寄与するものである。

## フロントページの続き

(72)発明者 市川 真也  
神奈川県綾瀬市早川12647 スピードファ  
ム・アイベック株式会社内

(72)発明者 小島 孝仁  
神奈川県綾瀬市早川12647 スピードファ  
ム・アイベック株式会社内